

(研究題目) III-V族半導体混晶のエピタキシャル成長に伴う秩序構造の形成

Atomic long-range ordering due to epitaxial growth of III-V semiconductor alloys

(研究者)

松村 晶  
Syo Matsumura

九州大学工学部 助教授  
Associate Professor, Faculty of Engineering, Kyushu Univ.

Microstructures of CuPt-type ordered phase in epitaxial layers of III-V semiconductor alloys has been investigated by Monte Carlo simulation, in which special attention was paid to the effects of the surface step migration as well as of the off-stoichiometry of alloy composition. The direction of step migration determines variants of the ordered phase to be formed as well as ordered domain morphology. The off-stoichiometry causes composition modulation along the [110] direction, leading to satellite reflections in the diffraction pattern. The results thus obtained explain well the actual microstructures revealed by transmission electron microscopy.

1 研究目的： 近年、MOVPEやMBEなどの気相成長法により育成したIII-V族半導体混晶( $A_{1-x}B_x$ )Cで、同族原子 (AとB) がZnS構造のfcc副格子点上を規則的に配列した秩序相の出現が相次いで発見されている。これらの秩序相は結晶の成長中に結晶表面で形成されると考えられるが、そのドメイン形態などのmesoscopicな構造の詳細は理解できていない。そこで本研究は、独自に考案したイジング型結晶成長モデルによる秩序相形成に関する計算機模擬実験と、実際に秩序化した $Ga_{1-x}In_xP$ エピタキシャル層の電子顕微鏡観察により、秩序相の形成様式や形態について理解を得ることを目的とした。本研究では特にCuPt ( $L1_1$ ) 型秩序化における、(1)表面原子ステップの役割と(2)混晶組成の非化学量論性の影響について検討を行なった。CuPt型は1つの[111]方向に沿って原子配列が2倍の周期性をもつ超格子構造であり、(001)結晶基板上に育成したIII-V族混晶系で最も頻繁に出現する。

2 研究成果：

(1) 表面原子ステップ移動によるCuPt型秩序相の形成：

CuPt型秩序相の相状態は(001)結晶基板の僅かな傾斜に敏感に依存する。このことは

表面原子ステップが相形成に大きく関与していることを示唆している。そこで、ステップ端にある原子のみが位置交換可能であり、新たな原子列が堆積してステップ端が移動するとそれ以前の列にある原子配列は凍結されるとして、結晶成長のシミュレーションを行なった。

(001)結晶基板が $[110]$ 方向に僅かに傾いて、 $[1\bar{1}0]$ 方向に沿ったステップ端が $[110]$ 方向に移動しながら結晶が成長した場合、エピタキシャル層にはCuPt型秩序相の4種類のバリエーションの中で、 $\langle 111 \rangle_B$ 方向 ( $[1\bar{1}1]$ と $[\bar{1}11]$ 方向) に倍周期をもつ2種類のバリエーションが形成された。このときのドメイン形態はほぼ(001)面内方向に発達した板状であり、2種類のバリエーションが $[001]$ 方向に交互に積み重なったような構造が得られた。そのため、原子配列のフーリエスペクトルには $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ を通り $[001]$ 方向に延びた散漫なストリークが現われる。

一方、基板がそれとは垂直の $[1\bar{1}0]$ 方向に傾斜して、 $[110]$ 方向のステップ端が $[1\bar{1}0]$ 方向に移動した場合は $[1\bar{1}1]$ バリエーションのみが形成された。このときのドメインは、逆位相境界がほぼ $(1\bar{1}1)$ 面上にあり、基板との界面からエピ層の表面まで発達した非常に大きなものとなる。ドメイン内部の規則度も前者の場合と比べて格段に高くなっており、配列のフーリエスペクトルには $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ にのみ反射が現われる。これらの計算結果は電子顕微鏡観察により明らかにされている、秩序構造の基板傾斜方向依存性をほぼ説明しており、実際のエピタキシャル層内部の原子配列を議論する有力な成果と考えられる。

#### (2)CuPt型秩序構造形成に及ぼす組成 $x$ の影響：

MBEで作製された $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ の電子回折図形には、基本格子反射の近傍の $[110]$ 方向に衛星反射が現われる。この衛星反射の強度は組成  $x$  に強く依存していることが知られているが、反射の原因については全く明らかになっていない。そこで、様々な組成について計算機模擬実験を行ない、その原因について検討を行なった。その結果、混晶相の組成  $x$  が秩序構造の化学量論比である0.5からずれると、衛星反射が現われ、その強度は秩序化の進展ならび組成のずれ (非化学量論性) とともに増加することが計算においても確認された。これらの特徴は実験結果と良く一致している。得られた原子配列の $(110)$ と $(1\bar{1}0)$ 投影図を比較したところ、前者には $\langle 111 \rangle_B$ 方向に倍周期をもつ秩序構造がほぼ均一に、一方後者には局所的な濃度変動が見られ、それが衛星反射の原因であることが明らかとなった。非化学量論組成では結晶全体にわたってCuPt型

の秩序化が進行することができず、秩序領域が局所的に形成される。このとき(001)表面において[110]と $[1\bar{1}0]$ 方向が等価でないため、[110]方向に沿ってのみに揺らぎが生じてしまうことがこの衛星反射の原因であると考えられる。

### (3)総括：

以上のように、本研究では簡単な計算機模擬実験で、実際のエピタキシャル混晶層に見られるCuPt型秩序構造をほぼ再現することに成功し、相状態の特徴とその原因を明らかにすることができた。成果の詳細は下記の論文に公表予定である。ここで用いた計算手法は、エピタキシャル層の構造を議論する目的において非常に有力であると考えられ、現在、他の秩序構造や相分離の場合について解析を進めている。本研究対象のように、表面やステップ端のような特定の箇所における準安定秩序状態の凍結が3次元的な秩序構造へと発展する場合、その場所の局所的な対称性と秩序構造が持つ対称性との関係が、出現するmesoscopicな相状態を決定する重要な要素となる。逆に、相状態の特徴を詳細に検討することにより、秩序化の基本的な機構に関する重要な知見が得られることが期待される。最後に、本研究遂行に当たってご協力いただいた、石丸 学博士、桑野範之博士、沖 憲典教授（以上九州大学）、ならびにGaInP試料を提供していただいた、五明明子博士、鈴木 徹博士（NEC）に謝意を表す。

### 3 発表論文リスト：

"Monte Carlo simulation of  $\langle \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \rangle$  special point ordering with multiple degenerate ground states", *Proc. Int'l. Conf. Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials*, 印刷中

"Monte Carlo study of  $\langle \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \rangle$  special point ordering in an fcc based binary alloys",  
*Acta Metallurgica et Materialia*, 投稿中

"Monte Carlo simulation of CuPt-type ordering in off-stoichiometric III-V semiconductor alloys", *Journal of Applied Physics*, 投稿中

"Kinetics of CuPt-type ordered phase formation in III-V semiconductor alloys during (001) epitaxial growth due to step flow", 投稿準備中